Ueber einen

neuen Kohlenwasserstoff

im Steinkohlentheeröl.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. Rudolph Fittig,

o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Eugen Ostermayer

aus Biberach.

Tübingen, 1872.

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

Nachstehende Arbeit ist auf Veranlassung des Herrn Professor Strecker in Würzburg angefangen und mit Unterstützung des Herrn Professor Fittig ausgeführt worden. Ich benütze die Gelegenheit, diesem meinem hochverehrten Lehrer für diese Unterstützung, wie überhaupt die vielfache, mir während meines Aufenthalts in Tübingen durch ihn gewordene wissenschaftliche Anregung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Tübingen, im August 1872.

Ende Juli des Sommers 1871 wurde mir von Professor STRECKER einige Pfunde schweren Theeröls zur nähern Untersuchung übergeben.

STRECKER hatte dasselbe von Herrn Dr. GREIFF in Ehrenfeld erhalten. Es war als „neutrales zwischen 300° und 400° überdestillirendes Theeröl“ bezeichnet und stellte eine ganz dunkelbraune, syrupdicke Flüssigkeit dar.

Trotz der damaligen Sommerhitze hatte sich in der Flasche ein wartzenförmig vereinigter Bodenabsatz gebildet, den STRECKER anfangs für Anthracen hielt. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier gelang es mir, den flüssigen Theil von dem festen Körper grösstentheils zu trennen und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich ein schwefelgelbes, voluminöses Pulver. Die Bestimmung des Schmelzpunktes, die ich nahe bei 100° fand, musste sofort auffallen, da hierin ein so bedeutender Unterschied von dem Anthracen vorlag.

Eine vorläufige Analyse des wiederholt gereinigten Körpers passte annähernd zu der Formel: $C^{16} H^{12}$. Auch fand ich, dass dieser Kohlenwasserstoff ähnlich wie das Anthracen und Naphtalin, mit Pikrinsäure eine schön krystallisirbare Verbindung gibt.

Diese einstweiligen Anhaltspunkte hatte ich im Laboratorium des Herrn Professor STRECKER in Würzburg gewonnen, meine späteren Arbeiten über diesen Körper

habe ich in dem Laboratorium des Herrn Professor FITTIG ausgeführt.

Da der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs dem des Retens sehr nahe kommt (98°), so war es nöthig, zunächst festzustellen, ob beide nicht identisch seien.

WAHLFORS gibt an (Zeitschrift der Chem. Pharm. 1869), dass das Reten durch eine bestimmte Reaction sehr leicht zu erkennen sei. Es entstehe nämlich bei der Oxydation desselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler neben Kohlensäure und Essigsäure ein ziegelrothes Pulver, das er Dioxyretisten nennt.

Diese Reaction, die ich hier benützte, verlief zwar ähnlich; es schied sich jedoch unter Kohlensäure-Entwicklung kein ziegelrothes, sondern ein orange-gelbes Pulver ab. Essigsäure fand sich im Destillat der zurückbleibenden Flüssigkeit nicht vor.

Da ich zur Fortsetzung der angefangenen Untersuchung zu wenig Material besass, so wandte ich mich an Herrn Dr. GREIFF, Chemiker in der Anilinfabrik von Weiler und Comp. in Ehrenfeld bei Cöln, dessen Güte ich es zu verdanken hatte, bald in den Besitz einer sehr ansehnlichen Menge des Theeröls zu gelangen. Das Anthracen war daraus, wie mir mitgetheilt wurde, schon grösstentheils entfernt.

Um den gesuchten Kohlenwasserstoff, der hier nicht wie früher sich abgeschieden hatte, sondern noch gelöst war, zu isoliren, verfuhr ich auf folgende Weise:

Aus den annähernden Versuchen über den Siedepunkt des fraglichen Körpers ging hervor, dass dieser

etwa bei 370° liegen dürfte. Ich destillirte daher in kleineren Portionen bis zu 340° ab und liess dieses Destillat unbenützt; von dieser Temperatur an fraktionirte ich ohne Thermometer und sammelte das Destillat in drei nahezu gleichen Portionen. Beim Abkühlen auf 0° schied sich dann in jeder der drei Vorlagen ein fester Körper ab, am meisten in der mittleren der drei Portionen.

Durch Umkrystallisiren kleinerer Proben überzeugte ich mich, dass in allen drei Destillaten derselbe Körper enthalten, wenn auch von verschiedener Reinheit sei. Es wurden daher sämmtliche Fraktionen vereinigt, der flüssige Theil rasch durch einen Platinconus ohne Filtrirpapier vermittelst einer Saugvorrichtung, entfernt. Der Rückstand wurde auf ungeleimtem Papier ausgebreitet und nachdem der grösste Theil des Flüssigen in das Papier eingedrungen, wurde der übrige Theil stark zwischen Filtrirpapier gepresst.

Ich erhielt so noch fettig sich anfühlende Massen, die aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt wurden. Nach etwa zehnmaligem Umkrystallisiren hing dem Kohlenwasserstoff immer noch hartnäckig eine gelbe Farbe an, die sich aber durch weiteres Umkrystallisiren aus sehr verdünnten Lösungen fast vollständig entfernen liess. Da das Anthracen immerhin viel schwerer in Alkohol löslich ist, so konnte aus verdünnten Lösungen auch dieses ziemlich leicht entfernt werden. Die gelbe Farbe des Rohproduktes rührt wahrscheinlich von beigemengtem Chrysen her. Auf diese Weise erhielt ich eine ziemliche Quantität der gesuchten Substanz, von verschiedener Reinheit. Durch partielle Krystallisation

wurden daher verschiedene Portionen von 92—100°, 94—101 und 98—101° Schmelzpunkt erhalten.

Durch öfters wiederholtes Umkrystallisiren gelang es, einen bessern Schmelzpunkt von 97—99° zu erzielen. Auch durch Sublimation erreichte ich nicht mehr; es scheint daher sehr schwierig zu sein, diesen Kohlenwasserstoff in vollkommener Reinheit zu erhalten.

I. Verbrennung des Kohlenwasserstoffs (97—99° Schmelzpunkt) **mit Kupferoxyd.**

1) 0,2011 Gr. Substanz gaben 0,6904 Gr. CO^2 und 0,1074 Gr. H^2O entsprechend C = 93,63 %.
„ H = 5,93
99,56

2) 0,1088 Gr. Substanz gaben 0,3741 Gr. CO^2 und 0,057 Gr. H^2O entsprechend C = 93,77
„ H = 5,82
99,59

3) 0,1532 Gr. Substanz gaben 0,5244 Gr. CO^2 und 0,0882 Gr. H^2O entsprechend C = 93,35
„ H = 6,40
99,75

Diese Analysen ergeben im Mittel für C = 93,58
„ H = 6,05

Berechnet.		Gefunden.
C^{16} 192	= 94,11	93,58
H^{12} 12	= 5,88	6,05
204		

Berechnet.			Gefunden.
C^{14}	168	= 94,38	93,58
H^{10}	10	= 5,61	6,05
	178		

Am besten würde wohl die Formel $C^{16} H^{12}$ stimmen, etwas weniger gut $C^{14} H^{10}$.

Durch diese Analysen allein lässt sich daher nicht entscheiden, welche Zusammensetzung dem Kohlenwasserstoff zukommt.

Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs.

Derselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; er krystallisirt aus verdünnten Lösungen in Blättchen, die dem Anthracen äusserst ähnlich aussehen. Wie diesem haftet ihm häufig eine gelbe Färbung sehr energisch an. Er schmilzt bei 98 bis 100° und lässt sich schon bei niederer Temperatur in glänzenden Blättchen sublimiren. Bei einer über 360° liegenden Temperatur destillirt er ohne Zersetzung über. Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, sowie Essigsäure lösen ihn schon in der Kälte sehr leicht auf. Oxydationsmittel greifen ihn sehr leicht an, besonders eine Lösung von Chromsäure in Eisessig. Von concentrirter Salpetersäure wird er leicht gelöst und auf Zusatz von Wasser fällt die gelb gefärbte Nitroverbindung heraus, die ich aber nicht näher untersucht habe, da ich sie nicht krystallisirt erhalten konnte. Ein Gemisch von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff ebenfalls auf und es scheidet sich dann eine anfangs ölige, später harzig werdende Flüssigkeit von dunkler Farbe ab. Concentrirte Schwefelsäure löst

ihn leicht auf unter Bildung einer Disulfosäure, wie aus der Analyse des Baryum-Salzes derselben folgt.

Mit Pikrinsäure verbindet sich der Kohlenwasserstoff direkt, wenn man die heiss gesättigten alkoholischen Lösungen beider Körper vermischt. Diese Verbindung krystallisirt beim Erkalten in rothen Nadeln. Sie löst sich wenig im kalten Alkohol, viel leichter in heissem und ist in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

In Bezug auf Beständigkeit verhält sie sich wie die entsprechende Naphtalin- und Pyren-Verbindung; sie kann mit wasserhaltigem Alkohol gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Von Alkalien und Ammoniak wird sie rasch in ihre beiden Bestandtheile zerlegt; hiebei wird der Kohlenwasserstoff in Nadeln ausgeschieden.

Die Pikrinsäure-Verbindung scheidet sich nur aus heiss gesättigten Lösungen ab; kalt gesättigte Lösungen beider Bestandtheile liefern beim Vermischen keine Krystalle. In dieser Beziehung verhält sich daher der Kohlenwasserstoff wie das Anthracen. Das Naphtalin und Pyren scheiden schon beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen die Verbindung ab.

Zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts wurde die Verbindung mit Ammoniak zersetzt.

0,7462 Substanz gaben 0,3566 Gr. Kohlenwasserstoff entsprechend = 47,79 % $C^{16} H^{12}$.

Berechnet.	Gefunden.
$\overbrace{C^{16} H^{12} + C^6 H^2 (NO^2)^3 OH} = 47,1$	$\overbrace{47,79\ \%}$

Die Pikrinsäure-Verbindung besteht somit, ganz analog den andern derartigen Verbindungen, aus gleichen Molekülen.

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff.

Löst man den Kohlenwasserstoff in Aether auf und fügt allmählig Brom zu, bis die Lösung durch einen kleinen Ueberschuss roth gefärbt ist, so entwickeln sich nur Spuren von Bromwasserstoffsäure und bei gleichzeitiger Abkühlung scheidet sich die neue Verbindung direkt in gelb gefärbten Krystallen aus. Bei langsamem Abkühlen erhält man dieselbe in vierseitigen Säulen, die nach dem Abwaschen mit etwas Aether fast farblos sind. Neben dieser Verbindung entsteht auch, jedoch nur in sehr geringer Menge, eine andere, die in Nadeln krystallisirt und auch nach dem Auswaschen noch gelb gefärbt bleibt. Sie ist sehr beständig und besitzt einen hohen Schmelzpunkt.

Ich habe nur die erstere, in grösserer Menge gebildete, näher untersucht. Diese zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit besonders aus. Schon bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sie sich unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, und färbt sich dann ganz grau. Aus dieser leichten Zersetzbarkeit geht schon hervor, dass diese Verbindung durch direkte Anlagerung von Brom entstanden ist. Von alkoholischem Kali wird sie sehr leicht zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich braun und durch Fällen mit Wasser erhält man einen gelbgefärbten Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt stellte er vollständig farblose silberglänzende Blättchen dar, die kein Brom mehr enthielten. Der Schmelzpunkt war bei 96° constant.

Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte dies der ur-

sprüngliche reine Kohlenwasserstoff sein. Aus Mangel an genügender Substanz konnte er nicht analysirt werden.

Die Analyse der Bromverbindung führte zu der Formel: $C^{14} H^{10} Br^2$.

0,1613 Gr. Substanz gaben 0,1798 AgBr
entsprechend = 47, 49 % Br.

0,2188 Substanz gaben 0,3971 Gr. CO^2 und 0,0612 Gr. H^2O
entsprechend C = 49,53
„ H = 3,10

Berechnet.		Gefunden.
C^{14}	168 = 49,70	49,50
H^{10}	10 = 2,95	3,10
Br^2	160 = 47,33	47,49

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff.

Derselbe löst sich schon in der Kälte mit Leichtigkeit darin auf mit anfangs dunkelgrüner, später brauner Farbe. Beim Vermischen mit Wasser erhält man eine bräunlich gefärbte Lösung. Mit kohlensaurem Baryum neutralisirt wurden aus dem Filtrat nach dem Abdampfen keine Krystalle erhalten. Durch wiederholtes Ausfällen des Barytsalzes aus einer concentrirten wässrigen Lösung mit Alkohol wurde ein noch gelblich gefärbtes Salz erhalten. Die Lösung desselben in Wasser zeigt eine schöne blaue Fluorescenz.

Bei 100° getrocknet
gaben 0,3015 Substanz = 0,1435 Ba SO^4
entsprechend Ba = 27,97

Die Formel $C^{14}H^{10}<^{SO^3}_{SO^3}>Ba$ verlangt 28,84 Ba.

Durch genaues Ausfällen des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Disulfosäure. Diese ist in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht löslich.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den Kohlenwasserstoff.

Sehr auffallend ist die leichte Oxydirbarkeit dieses Körpers. Lässt man auf denselben ein Gemisch von 1 Theil saurem chromsaurem Kalium, 1½ Theilen concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde, einwirken und erhitzt gelinde am Rückflusskühler, so entstehen drei verschiedene Verbindungen, von denen aber, wie später gezeigt werden wird, eine von einer Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs herrührt.

I. Oxydationsprodukt.

Dieses entsteht schon nach kurzer Einwirkung des Oxydationsgemisches auf den Kohlenwasserstoff. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung geht die Reaktion, wenn einmal eingeleitet, längere Zeit von selbst ohne Erwärmung weiter, bis alle Substanz sich in eine orangegelbe Masse verwandelt hat, die oben aufschwimmt. Noch heiss filtrirt wurde das Produkt mehreremale mit heissem Wasser abgewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange büschelförmige Nadeln, denen immer eine in hellgelben kleinen Nadeln krystallisirende Substanz anhängt, von der man sie am besten durch partielle Krystallisation aus Eisessig, der

mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, trennen kann.

So erhielt ich die Verbindung in prachtvollen, fast zolllangen büschelförmig vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 198°. Sie hat ganz das Aussehen eines chinonartigen Körpers und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in sehr schönen orange-rothen Tafeln. Sie löst sich in kaltem Alkohol und Aether schwer, leicht in reinem Benzol, sowie in Eisessig. Heisses Wasser löst sie theilweise. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, wohl aber beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 100°. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Bromwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie sehr leicht mit dunkelgrüner Farbe auf; auf Zusatz von Wasser fällt sie wieder unverändert heraus; erwärmt man aber mit concentrirter Schwefelsäure auf etwa 150°, so entweicht schweflige Säure. Löst man die Verbindung in heissem Wasser und lässt schweflige Säure darauf einwirken, so verändert sie sich nicht; dies geschieht aber, wenn man eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure mit ihr in einer zugeschmolzenen Röhre auf nur 100° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich dann fast farblose glänzende Nadeln ab, die wahrscheinlich das Hydrochinon darstellen. An der Luft färbt sich diese Verbindung schon während des Abfiltrirens sehr rasch röthlich und zuletzt braun, so dass wegen dieser raschen Zersetzung eine Analyse zu keinem günstigen Resultat führte.

Behandelt man die chinonartige Verbindung mit alkoholischem Kali, so färbt sich die Lösung sehr rasch beim Erwärmen roth, die Farbe verschwindet aber bald

wieder und es scheidet sich beim Erkalten ein dunkelgefärbter Niederschlag ab. Schmilzt man sie mit Kali, so färbt sich die Masse auf Zusatz von Wasser grün. An der Luft verschwindet die grüne Farbe des Niederschlags bald und geht in Gelb über. Vielleicht ist die grüne Farbe auf die Bildung eines Chinhydron-artigen Körpers zurückzuführen.

Wässrige Kalilauge greift sie nach längerem Erhitzen ebenfalls an.

Mehrere Verbrennungen dieses schönen Körpers führten zu der Formel: $C^{14} H^8 O^2$.

Verbrennung des chinonartigen Körpers mit Kupferoxyd.

1) 0,2096 Gr. Substanz gaben 0,6203 Gr. CO^2 und 0,0762 Gr. $H^2 O$ entsprechend C = 80,71
„ H = 4,0
„ O = 15,29

2) 0,1610 Gr. Substanz gaben 0,4751 Gr. CO^2 und 0,0505 Gr. $H^2 O$ entsprechend C = 80,50
„ H = 3,48
„ O = 16,02

3) 0,2227 Gr. Substanz gaben 0,6595 Gr. CO^2 und 0,079 Gr. $H^2 O$ entsprechend C = 80,76
„ H = 3,94
„ O = 15,30

Die Formel $C^{14} H^8 O^2$ verlangt für C = 80,76
„ H = 3,84
„ O = 15,38

Nach obigen Analysen lässt sich keine andere Formel für diese Verbindung berechnen. Sie ist demnach mit dem Anthrachinon gleich zusammengesetzt.

Die Verschiedenheiten des gewöhnlichen Anthrachinons und dieser Verbindung sind sehr deutlich ausgeprägt. Das Anthrachinon ist hellgelb, diese orangeroth. Der Schmelzpunkt beider ist sehr verschieden.

Anthrachinon gibt nach den Angaben von GRÆBE und LIEBERMANN (Annalen Chem. Pharm. 160) beim Schmelzen mit Kalihydrat viel Benzoesäure. Bei gleicher Behandlung dieses Körpers hatte sich nur sehr wenig Benzoesäure gebildet. Es gelingt nicht, das Anthrachinon mit schwefliger Säure oder Jodwasserstoffsäure zu reduciren. Diese Verbindung aber wird, wie oben schon angegeben, von schwefliger Säure vollständig reducirt. Alkoholisches Kalihydrat greift das Anthrachinon nicht an.

Besonders hervortretend ist aber das Verhalten dieser beiden isomeren Verbindungen gegen Oxydationsmittel. Das Anthrachinon widersteht diesen sehr energisch auch bei lange fortgesetztem Kochen.

Ganz anders verhält sich dieser Körper. Erhitzt man ihn mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so geht die Oxydation ziemlich leicht vor sich unter geringer Kohlensäureentwicklung.

Wie oben schon erwähnt wurde, entsteht neben dem chinonartigen Körper bei der Oxydation noch eine andere, in hellgelben Nadeln krystallisirende Verbindung und zwar um so mehr, je weniger rein der Kohlenwasserstoff war, den man zur Oxydation verwendet hatte.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, in welcher

Beziehung diese beiden gleichzeitig gebildeten Produkte zu einander stehen.

Durch Auskochen mit Alkohol lassen sie sich leicht trennen, da die gelbe Substanz viel schwerer löslich ist.

Diese sublimirt in sehr schönen hellgelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei 270°. Es war wahrscheinlich, dass sie nichts anderes als Antrachinon sei, was in der That durch nähere Untersuchung bestätigt wurde.

Verbrennung der sublimirten Substanz.

1) 0,1578 Gr. Substanz gaben 0,4670 Gr. CO^2 und 0,0635 Gr. H^2O entsprechend C = 81,05
„ H = 4,46
„ O = 14,54

2) 0,2132 Gr. Substanz gaben 0,6307 Gr. CO^2 und 0,087 Gr. H^2O entsprechend C = 80,71
„ H = 4,53
„ O = 14,76

Berechnet.			Gefunden.	
C^{14} 168	= 80,77		81,05	80,71
H^8 8	= 3,85		4,46	4,53
O^2 32	= 15,38		14,54	14,76
208				

Der Wasserstoff ist zwar etwas zu hoch gefunden worden, doch stimmt die Analyse zu keiner andern Formel.

Um jedoch einen sichern Beweis für diese Annahme zu haben, wurde der Körper mit Zinkstaub erhitzt.

Die Operation wurde in einer am einen Ende zugeschmolzenen schwer schmelzbaren Glasröhre vorgenommen und so geführt, wie eine Verbrennung. Etwa

vier Zoll des vorderen Theils der Röhre war ganz leer, dann folgte eine einige Zoll lange Schicht Zinkstaub, hierauf die Mischung der Substanz mit Zinkstaub und zuletzt wieder blos Zinkstaub. Die Hitze wurde allmählig gesteigert. Es sammelte sich dann an dem vorderen Theil der Röhre eine ziemliche Menge eines gelblich gefärbten Kohlenwasserstoffs an. Durch Sublimation erhielt ich ihn in Blättchen, die einen fast ganz constanten Schmelzpunkt von 212° zeigten und deren äusseres Ansehen so vollständig das des Anthracens war, dass eine Analyse unnöthig erschien.

Dieses Anthrachinon rührte offenbar nur von einer Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs mit Anthracen her, was auch sehr leicht zu erklären ist.

Verwendet man zur Oxydation den ziemlich reinen bei 98—100° schmelzenden Kohlenwasserstoff, so bildet sich nur spurenweise Anthrachinon.

Um zu erfahren, ob aus der reinen bei 198° schmelzenden chinonartigen Verbindung beim Erhitzen mit Zinkstaub auch Anthracen entstehe, wiederholte ich diese Reaktion. Zu bemerken ist, dass zur vollständigen Zersetzung hiezu eine sehr starke Hitze angewandt werden musste. Das erstemal erhielt ich einen noch roth gefärbten festen Körper, der aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht rein erhalten werden konnte. Da es schien, als ob das Chinon nur theilweise zersetzt worden wäre, so wurde das Produkt nochmals mit Zinkstaub behandelt, worauf dann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine in Blättchen krystallisirende, schwach gefärbte Substanz erhalten wurde. Schmelzpunkt 95—97°. Es hatte sich also kein Anthracen gebildet.

Die Reaktion scheint sehr glatt zu verlaufen, indem irgend welche andere Produkte nicht auftraten.

Da der Schmelzpunkt dieses Körpers dem des aus der Bromverbindung durch Erhitzen mit alkoholischem Kali erhaltenen Kohlenwasserstoff, ebenso dem ursprünglichen sehr annähernd war, so lag die Annahme nahe, dass dieser so aus dem chinonartigen Körper erhaltene Kohlenwasserstoff der eigentlich reine sei.

Verbrennung desselben mit Kupferoxyd.

0,1795 Gr. Substanz gaben 0,619 Gr. CO^2 und 0,093 Gr. H^2O

entsprechend C = 94,05

„ H = 5,75

99,80

Berechnet.			Gefunden.
C^{14}	168 = 94,38		94,05
H^{10}	10 = 5,61		5,75
	178		

Noch zu bemerken ist, dass bei der Verbrennung dieselbe Rothfärbung der Substanz eintrat, wie bei den Verbrennungen des ursprünglichen, aber nicht absolut reinen Kohlenwasserstoffs.

Ferner scheint obige Annahme noch dadurch bestätigt zu werden, dass bei der Oxydation dieses Körpers die chinonartige Verbindung wieder regenerirt wurde. Der Versuch wurde mit zu wenig Material ausgeführt, um die entstandene Verbindung analysiren zu können, doch deutet der bei 197° gefundene Schmelzpunkt entschieden darauf hin.

Verhalten der chinonartigen Verbindung gegen Oxydationsmittel.

Schon anfangs, als ich den Kohlenwasserstoff oxydirte, fiel mir auf, dass neben dem gelben Körper sich im Filtrat ein weissliches Pulver, manchmal auch deutliche Blättchen abgeschieden hatten, die sich in Ammoniak mit Leichtigkeit lösten. Kohlensaures Natron löste sie unter Aufbrausen auf und auf Zusatz von Salzsäure fiel ein gelblich-weisser Niederschlag heraus. Das Vorhandensein einer Säure war damit nachgewiesen.

Ich erhielt diese Säure anfangs nur in sehr kleinen Mengen, indem ich nicht wusste, in welchem Zusammenhang der chinonartige Körper zu der Säure stand.

Dies zu ermitteln, wurde eine Quantität ganz reinen Chinon's dargestellt und diese auf die früher beschriebene Weise oxydirt. Nach etwa zwei Stunden war Alles unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure in ein weisslich-gelbes Pulver verwandelt, das sich nach dem Erkalten leicht absetzte. Durch Abfiltriren, Auswaschen, Ausziehen mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure wurde so eine ziemliche Quantität fast schon ganz weisser Säure erhalten.

Für diese Säure, die sehr schöne Eigenschaften besitzt, schlage ich den Namen: **Diphensäure** vor.

Eine Analyse der mehrmals umkrystallisirten Säure führte zu der Formel: $C^{14} H^{10} O^4$, welche durch das Studium ihrer Salze vollkommen bestätigt wurde.

Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd.

0,1590 Gr. Substanz gaben 0,404 Gr. CO^2 und 0,0605 Gr. H^2O entsprechend C = 69,31
" H = 4,23
" O = 26,46

	Berechnet.		Gefunden.
C^{14}	168 = 69,42		69,31
H^{10}	10 = 4,13		4,23
O^4	64 = 26,45		26,46
	242		

Da somit nachgewiesen war, dass die Säure direkt aus dem chinonartigen Körper entsteht, so wurde, um eine grössere Menge davon zu erhalten und die Salze näher untersuchen zu können, ein weniger reiner Kohlenwasserstoff angewendet, was durchaus keinen Nachtheil bringt, da ja das beigemengte Anthracen nicht weiter als bis zum Chinon oxydirt wird.

Es wurden daher 15 Gramm des unreinen bei 100 bis 110° schmelzenden Kohlenwasserstoffs mit einem Gemisch von 60 Gramm saurem chromsauren Kali, 90 Gramm concentrirte Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser vorher verdünnt wurde, der Oxydation unterworfen. Hiebei entwickelte sich namentlich anfangs viel Kohlensäure. Nach etwa einer Stunde war die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs zu dem chinonartigen Körper oxydirt. Jetzt wurde die Oxydation unterbrochen und noch heiss filtrirt. Im Filtrate ist zwar etwas von der schon jetzt theilweise gebildeten Säure gelöst, doch überzeugte ich mich später, dass das

Ausziehen mit Aether wenig lohnend ist, da nur sehr wenig gelöst bleibt, wenn man die Flüssigkeit vorher erkalten lässt.

Es ist gut, wenn man dieses so erhaltene Chinon erst wenigstens einmal umkrystallisirt, ehe man es weiter oxydirt, ferner ist es zweckmässig, die durch Umkrystallisiren erhaltenen langen Nadeln erst fein zu pulvern, da sie sonst viel schwerer angegriffen werden. So vorbereitet, war der Verbindung immer noch etwas Anthrachinon beigemengt. Sie wurde nun der weitern Oxydation unterworfen.

Nach etwa dreistündigem Erhitzen am aufsteigenden Kühler ging das orange-rothe Pulver unter schwacher Kohlensäureentwicklung allmählig in's Bräunliche über und zuletzt wurde es fast weiss. Jetzt schien die Oxydation beendigt; nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Ammoniak ausgezogen, worin er sich zum grössten Theil löste. Der hier zurückbleibende Rückstand ist das von der Verunreinigung herrührende Anthrachinon.

Das ammoniakalische Filtrat wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es entstand sogleich ein reichlicher, schon ziemlich weisser Niederschlag, der nach dem Abfiltriren wiederholt in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Zuletzt wurde die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Spätere Erfahrungen zeigten, dass sie aus dem Barytsalz am reinsten erhalten wird.

Eigenschaften der Diphensäure $= C^{12} H^8 <^{COOH}_{COOH}$.

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heissem viel leichter löslich. In Alkohol und Aether ist sie ausserordentlich leicht löslich. Sie besitzt einen sehr bittern Geschmack. Aus dem Barytsalz scheidet sie sich beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure in sehr schönen schneeweissen stark lichtbrechenden Blättchen, ab. Beim langsamen Erkalten aus ihrer heissen wässrigen Lösung und aus Alkohol krystallisirt sie, wie es scheint, in monoclinen Säulen. Auffallender Weise erhielt ich sie nur einmal aus Alkohol in grösseren Krystallen, die sehr deutlich ausgebildete Flächen zeigten. Diese Krystalle enthielten zwei Moleküle Kystallwasser und verwitterten an der Luft nach und nach. Spätere Versuche, die Säure mit Krystallwasser zu erhalten, scheiterten.

Welche Umstände hiezu die Veranlassung gaben, dass die Säure einmal Krystallwasser enthielt, weiss ich nicht, vielleicht sehr verdünnte Lösungen, die man bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlässt. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Säure liegt bei 226°. Sie lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen, etwa bei einer Temperatur von 130° unzersetzt sublimiren, und man erhält sie so in sehr schönen langen durchsichtigen Nadeln, deren Schmelzpunkt constant bei 226° liegt. Erhitzt man höher, so tritt bei etwa 280° Zersetzung ein, es scheint sich dabei ein Gas, wahrscheinlich Kohlensäure, zu entwickeln; sie färbt sich dann immer dunkler.

Ob sich dabei das Anhydrid der Säure bildet, ist

noch zu entscheiden, es scheint indess gleichzeitig eine complicirtere Zersetzung einzutreten. Erhitzt man sie nämlich in einer Probirröhre so hoch, dass sie anfangt zu kochen, so scheiden sich nach dem Erkalten gelblich gefärbte Nadeln ab, die sich ganz klebrig anfühlen und einen sehr ungleichen Schmelzpunkt haben, woraus wohl hervorgeht, dass sich mehrere Produkte gebildet haben.

Sehr interessant ist das Verhalten der Diphensäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk.

Die bei 100° getrocknete Säure wurde mit gleichfalls scharf ausgetrocknetem Kalk gemengt, in einer zweischenkligen Röhre allmählig von unten erhitzt. Es ging etwas Wasser über, die Mischung färbte sich nach und nach röthlich und es ging schliesslich ein roth gefärbter Körper über, der an dem kalten Theil der Röhre bald erstarrte und eine sehr spröde compakte Masse darstellte. Um ihn rein zu erhalten, wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich in fast zolllangen dünnen, dem Diphenyl äusserst ähnlichen Tafeln abschied, denen aber die rothe Farbe noch hartnäckig anhing. Mit Thierkohle konnte der Farbstoff nicht vollständig entfernt werden. Es wurde nun versucht, die Verbindung aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Dies hatte den gewünschten Erfolg. Der rothfärbende Körper blieb ungelöst zurück. Noch heiss filtrirt, bildeten sich in dem milchig getrübten Filtrat gelbe Nadeln, die sehr rasch anschossen. Aus verdünnteren heissen Lösungen scheidet sich diese Verbindung in schön gelb gefärbten Blättchen ab. Schmelzpunkt 83,5 — 84°.

Die Ausbeute war eine überraschend gute. Mehrere Analysen führten zu der empirischen Formel: $C^{13} H^{8} O$.

Die Zersetzung der Säure mit Kalk scheint sehr glatt zu gehen.

Verbrennung mit Kupferoxyd.

1) 0,1573 Gr. Substanz gaben 0,497 Gr. CO^2 und 0,0645 Gr. H^2O entsprechend C = 86,66
„ H = 4,44
„ O = 8,88
99,98

2) 0,1633 Gr. Substanz gaben 0,517 Gr. CO^2 und 0,0679 Gr. H^2O entsprechend C = 86,34
„ H = 4,62
„ O = 9,04
100

Berechnet.			Gefunden.	
$\overbrace{C^{13}\ 156}$	=	86,22	Im Mittel $\overbrace{C}$	= 86,5
H^8 8	=	4,5	H	= 4,53
O 16	=	9,28	O	= 8,96
				99,99

Diese ketonartige Verbindung ist hellgelb gefärbt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge verändert sie auch bei längerem Erhitzen nicht; ebenso verhält sie sich gegen Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schön weinrother Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich wieder unverändert ab; kocht man aber die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich schmutzig grün und setzt man jetzt Wasser zu, so erhält man eine klare gelbliche Flüssigkeit. Jedenfalls wird sich hiebei eine Sulphosäure gebildet haben. Ein Gemisch von Salpetersäure

mit Schwefelsäure löst sie auf, auf Wasserzusatz fällt in fast weissen Flocken die Nitro-Verbindung des Körpers heraus. Mit Kalihydrat geschmolzen, löst sich nach dem Erkalten fast die ganze Masse auf und auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure fällt ein weisser Niederschlag heraus, der aus einer gebildeten Säure besteht; vielleicht Benzoesäure?

Salze der Diphensäure.

1) Diphensaures Baryum: $C^{12}\ H^8 <^{COO}_{COO}> Ba + 4\ H^2\ O$ wird durch einfaches Neutralisiren der in heissem Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirt in sehr schönen, gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Das Salz verwittert an der Luft, löst sich sehr leicht in Wasser, in Alkohol schwerer. Erhitzt man das trockne Salz für sich in einer Röhre, so entsteht der oben erwähnte keton-artige Körper.

Wasserbestimmung des Baryum-Salzes.

0,231 Gr. Substanz gaben 0,037 Gr. Wasser ab
entsprechend 16,01 %.

Die Formel $C^{14}\ H^8\ O^4\ Ba + 4\ H^2\ O$ verlangt 16,13

Baryum-Bestimmung.

Das Salz wurde vorher bei 100° getrocknet, dann mit Schwefelsäure geglüht.

0,379 Gr. des Salzes gaben 0,233 Gr. Ba SO^4
entsprechend 36,14 Ba.

Berechnet für $C^{14}\ H^8\ O^4\ Ba = 36{,}34$ Ba.

2) Diphensaures Silber: $C^{14} H^8 Ag^2 O^4$ wird erhalten durch Fällen des in Wasser gelösten Baryumsalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silber. Es ist ein rein weisser gelatinöser Niederschlag, der in viel heissem Wasser sich löst. In Alkohol ist es fast vollständig unlöslich, am Licht färbt es sich bald röthlich.

Silberbestimmung.

0,1748 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0831 metallisches Silber

entsprechend 47,54 % Ag.

Berechnet für $C^{14} H^8 O^4 Ag^2$	Gefunden.
Ag = 47,36	47,54

Verbrennung mit Kupferoxyd.

0,175 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2374 Gr. CO^2 und 0,0347 Gr. H^2O

entsprechend C = 36,99 %

„ H = 2,2 %.

Berechnet für $C^{14} H^8 O^4 Ag^2$	Gefunden.
C = 36,84	36,99
H = 1,76	2,20

Diphensaures Calcium: $C^{12} H^8 <^{COO}_{COO}> Ca + 2^1/_2 H^2 O$.

Es wird wie das Baryumsalz dargestellt. In Wasser ist es noch leichter löslich als dieses und krystallisirt nicht sehr gut. In Alkohol ist es so gut wie unlöslich.

Wasserbestimmung.

0,3587 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100° — 0,049 Gr. Wasser ab

entsprechend 13,66 % Wasser.

Die Formel verlangt 13,84.

Kalkbestimmung.

0,3097 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1485 Gr. $CaSO^4$

entsprechend 14,1 % Ca.

Berechnet für	Gefunden.
$C^{14}H^8O^4Ca$	
Ca = 14,28 %	14,10

Diphensaures Magnesium: $C^{12}H^8 \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Mg + 4H^2O$

wird erhalten durch vollständiges Neutralisiren der heissen wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurer Magnesia. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwer. Es besteht aus blättrigen, schön rein weissen Krystallen, die einen Theil ihres Krystallwassers sehr hartnäckig zurückhalten und erst durch längeres Erhitzen bis auf 180° alles Wasser abgeben.

Wasserbestimmung.

0,6435 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben auf 180° erhitzt 0,1407 Gr. Wasser ab

entsprechend = 21,86.

Die Formel verlangt = 21,42 %.

Magnesium-Bestimmung.

0,3875 Gr. des bei 180° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Fällen mit phosphorsaurem Natron (Ammoniak und Salmiak) und Glühen des Niederschlags = 0,161 Gr. $Mg^2 P^2 O^7$.

Berechnet.	Gefunden.
$C^{14} H^8 O^4 Mg$	
Mg = 9,09	8,92

Die Blei- und Quecksilbersalze der Diphensäure sind weisse unlösliche Niederschläge.

Theoretische Betrachtungen.

Wenn auch vorliegende Arbeit noch nicht so weit ausgeführt ist, um einen sicheren Schluss auf die genaue Zusammensetzung dieses neuen Kohlenwasserstoffs ziehen zu können, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, denselben absolut rein zu erhalten, so geht doch aus den daraus dargestellten Derivaten, die fast alle gut krystallisiren und dadurch eine Garantie für ihre Reinheit bieten, entschieden hervor, dass man es hier mit selbstständigen wohlcharakterisirten Individuen zu thun hat.

Die Analysen des Kohlenwasserstoffs, der bei 98 bis 100° schmilzt, stimmen am besten zu der Formel: $C^{16} H^{12}$. Die Bromverbindung macht die Formel: $C^{14} H^{10}$ wahrscheinlicher. Der aus dieser Bromverbindung durch Behandeln mit alkoholischem Kali erhaltene Kohlenwasserstoff zeigt den sehr annähernden Schmelzpunkt von 96°.

Der aus der chinonartigen Verbindung durch Erhitzen mit Zinkstaub dargestellte Kohlenwasserstoff hat ebenfalls einen Schmelzpunkt von 96—97°.

Die Analyse desselben passt zu der Formel: $C^{14} H^{10}$ gut. Beim Verbrennen färbt er sich auch eigenthümlich roth, wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff. Ferner geht derselbe bei der Oxydation wieder in denselben chinonartigen Körper über, aus welchem er durch Reduction erhalten war.

Aus diesen Daten könnte man annehmen, dass dem Kohlenwasserstoff die Formel: $C^{14} H^{10}$ zukomme, derselbe demnach isomer mit Anthracen wäre.

Hingegen spricht aber die Entwicklung von Kohlensäure, die bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs so reichlich auftritt und die nicht wohl von geringer Verunreinigung desselben herrühren kann.

Auch ist nicht recht erklärlich, wie aus der Bromverbindung: $C^{14} H^{10} Br^2$ durch Behandeln mit alkoholischem Kali ein Kohlenwasserstoff von der Formel: $C^{14} H^{10}$ entstehen soll; es müsste vielmehr einer von der Formel: $C^{14} H^8$ sich bilden.

Ueber die nähere Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs bin ich daher nicht im Stande, Aufklärung zu geben; weitere Untersuchungen werden dies erst zeigen.

Die ausserordentlich leichte Oxydirbarkeit dieses Körpers ist in hohem Grade auffallend und beweist hinlänglich, dass derselbe nicht aus einer fest geschlossenen Kette besteht.

Die leichte direkte Oxydation der chinonartigen Verbindung zu einer zweibasischen Säure widerspricht

ganz dem Verhalten derjenigen Klasse von Verbindungen, die Chinone genannt werden.

Der empirischen Zusammensetzung nach ist sie jedenfalls mit dem sogenannten Antrachinon isomer.

Da die Constitution des Antrachinons mit voller Sicherheit noch nicht bekannt ist, so kann über die nähere Constitution dieser Verbindung noch weniger angegeben werden.

Das Verhalten dieser neuen Verbindung gegen chemische Agentien deuten jedenfalls auf einen ganz wesentlich anderen Zusammenhang der einzelnen Atome, als dies bei dem Anthrachinon der Fall ist.

Die Bildungsweise der Diphensäure aus jenem chinonartigen Körper ist auf eine direkte Anlagerung von einem Sauerstoffatom und einem Molecül Wasser, also von zwei Hydroxylatomen zurückzuführen.

Nimmt man an, dass obigem ersten Oxydationsprodukt nachstehende Constitution zukommt, so wäre diese Hydroxyl-Anlagerung wohl erklärlich:

$$\begin{matrix} C^6 H^4 - CO \\ | \qquad\quad \| \\ C^6 H^4 - CO \end{matrix} >$$

Durch Oxydation löst sich die Bindung der beiden Sauerstoff- und Kohlenstoffatome unter sich und zwei Hydroxyle treten ein.

Eine ähnliche direkte Anlagerung von Hydroxyl-Gruppen findet auch bei der von Ador (Zeitschrift f. Chem. Jahrg. 13.) beobachteten Bildung von Phtalsäure aus Phtalyl statt.

Ob in der Diphensäure die beiden Carboxylgruppen an einem oder an zwei verschiedenen Benzolringen

gebunden sind, kann ebenfalls noch nicht entschieden werden.

Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Kalk wurde eigentlich ein Kohlenwasserstoff, in diesem Fall Diphenyl erwartet, statt dessen entstand aber ein keton-artiger Körper, der $C^{13} H^8 O$ zusammengesetzt ist.

Die Constitution dieser Verbindung ist sehr wahrscheinlich durch nachstehende Formel auszudrücken.

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^4 \\ C^6 H^4 \end{matrix}\right\rangle CO.$$

Die Entstehungsweise dieses Körpers ist so zu erklären, dass beim Erhitzen der Säure mit Kalk anfangs das Anhydrid gebildet wird und daraus bei weiterem Erhitzen Kohlensäure und der keton-artige Körper:

$C^{14} H^{10} O^4 - H^2 O = C^{14} H^8 O^3 - CO^2 = C^{13} H^8 O$

entstehen.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet die Phtalsäure. Es bildet sich neben Benzol hier auch ein schwerer, rothbrauner, ölartiger Körper, der wahrscheinlich ebenfalls eine keton-artige Verbindung ist.